

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公告

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2) 昭59-34518

⑬ Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 昭和59年(1984) 8月23日

B 41 M 5/18

101

6906-2H

発明の数 2

(全7頁)

## ⑮改良された感熱記録紙

⑯特 願 昭53-108101

⑰出 願 昭53(1978) 9月5日

⑱公 開 昭55-34943

⑲昭55(1980) 3月11日

⑳発 明 者 鈴木 健介

富士市今泉2126番地

㉑発 明 者 勝田 信一郎

富士市新橋町4丁目1番

㉒発 明 者 若月 進

静岡県庵原郡富士川町中ノ郷3808番地

㉓発 明 者 久保田 薫

静岡県庵原郡蒲原町神沢241番地

㉔出 願 人 株式会社興人

東京都港区新橋1丁目1番1号

## ㉕参考文献

特 公 昭52-20142 (JP, B1)

特 開 昭50-18048 (JP, A)

## ㉖特許請求の範囲

1 無色の染料と該染料を熱時発色させる電子受容体、可融性増感剤および水性結着剤の少くともそれぞれ一種ずつを含む感熱組成物に対し更に3%~0.01%(重量)のフッ化アルキル系活性剤を添加した組成物を基紙上に塗布乾燥した感熱記録紙。

2 無色の染料と該染料を熱時発色させる電子受容体、可融性増感剤および水溶性結着剤の少くともそれぞれ一種ずつを含む感熱組成物に対し更に5%~0.1%(重量)のジメチルポリシロキサン水性分散液と3%~0.001%(重量)のフッ化アルキル系活性剤を添加した組成物を基紙上に塗布乾燥した感熱記録紙。

## 発明の詳細な説明

\*本発明は感熱記録紙に係るもので、要約図1、2

は感熱記録ヘッドに対するカス付着を改良した感熱記録紙に関するものである。

本発明における感熱記録紙とは電子受容体と接触すると発色に発色する性質を有する通常それ自体はほとんど無色のロイコ染料と有機酸、フェノール系化合物の如き電子受容体、更には発色感度を調節する増感剤、結着剤およびその他汚染防止、保存性改良、塗工性改良等の目的で添加する補助材料から成る組成物を基紙上に塗着したものである。

感熱記録紙はファクシミリ、コンピュータ端末機、電卓用プリンター、医療計測機器などの熱ペンレコーダーその他で広く使用されるようになっており、特性として①普通紙様で白色度が高い事②剛度、引裂強度、寸法安定性等の紙質の優れていること③機械に適合した発色感度を有すること④熱ヘッドへのカス付着の少いこと⑤熱ヘッドの摩耗の少いこと⑥保存性の良いこと等が要求されている。

従来ファクシミリ、プリンター等に用いる感熱記録用ヘッドとしてはセラミック基板上に電極パターンを形成し、この上に酸化ルテニウム等の抵抗ペーストを塗布・焼付けして抵抗発熱体を形成し、更に保護層を設けた構造、いわゆる厚膜ヘッドが主として用いられていた。しかしこの構造のヘッドは抵抗発熱体で発生する熱量の大部分が基板を通して放熱されてしまい熱効率が悪く、解像度も低い欠点を有していた。

そこで近年セラミック基板に保熱のためのガラス膜を形成し、塗着雰囲気中でタンタル等をスパッタリングしてフォトリソエッチングし、更に電極を蒸着した後保護層を形成した、いわゆる薄膜ヘッドが注目されている。薄膜ヘッドにすることにより熱効率が良くなり、解像度が良くなると共に、通電時間がμ以下になるため記録速度も高まる。

ところで、厚膜ヘッドより薄膜ヘッドに切換え

(2)

特公 昭 59-34518

3

4

面温度が非常に高くなり、ヘッドへのカス付着が起り易くなる問題が生じた。

本発明者等は最近大きな問題となつたカス付着を改良すべく鋭意検討した結果、感熱層組成物として、無色のロイコ染料、該染料を熱時発色させる電子受容体、可融性増感剤および水性結着剤と共に更にこれらに対して3〜0.01%（重量）のフッ化アルキル系活性剤を添加した組成物を用い、これを基紙上に塗布・乾燥・表面処理を行つた感熱記録紙はカス付着が非常に少ないことを見出した。

しかもフッ化アルキル系活性剤を用いることにより、塗リムラのない均一な塗膜が得られ、ベタ黒画像を出した場合にも、画像に濃淡ムラが無く解像性も優れ、非常に良好な画質が得られる。更に驚くべきことにはこの記録紙は高湿度条件下における画像の保存性が優れ、高温・高湿下においても殆ど画像濃度が低下しない特徴を有していた。尚、フッ化アルキル系活性剤の添加量が0.01%以下の場合には上記の優れた効果が発揮されなくなり、一方3%以上添加しても効果は飽和してしまい、コスト的な不利益のみが大きくなる。

従来、離型材料としてシリコン樹脂は公知であるが、これを情報記録紙等の紙加工剤として用いた場合、塗工面のハジキ現象、分散安定性などの点より利用上多くの困難があつた。

幸矣、感熱層組成物中にシリコン樹脂を添加した場合には塗面にハジキが見られたり、またはハジキ現象に迄はいたらないが、塗面に不均一なムラが発生し、ベタ黒画像が劣化するのが常であつた。更にヘッドカス付着の改善効果もあまりなかつた。

本発明者等は上記の点の改良につき検討した結果、無色の染料と該染料を熱時発色させる電子受容体、可融性増感剤および水性結着剤の少なくともそれぞれ一種ずつを含む感熱組成物に対し、更に5%〜0.1%（重量）のジメチルポリシロキサン水性分散液と3%〜0.001%（重量）のフッ化アルキル系活性剤を添加した組成物を用い、これを基紙上に塗布・乾燥・表面処理を行つた感熱記録紙は、カス付着が一層少ない上に、ベタ黒画像にムラがなく、濃度が高く、更に高温高湿条件下における画像の保存性が優れていることを見出した。

本発明に用いられるフッ化アルキル系活性剤とは、炭素数5〜30のアルキル基の水素原子の全部または一部をフッ素にて置換した活性剤であり、例えばパーフルオロアルキルカルボン酸塩例えばパーフルオロオクタノ酸アンモニウム塩、パーフルオロアルキル燐酸エステルあるいは同燐酸塩、例えばモノパーフルオロアルキルエチル燐酸エステル、3-パーフルオロアルキル-1,2-プロパンジオール燐酸エステル、2-パーフルオロアルキル-1-メチル-エチル-フオスフェートアンモニウム塩、 $\alpha$ - $\alpha$ - $\omega$ -トリヒドロパーフルオロアルキル燐酸2ナトリウム等、パーフルオロスルホン酸塩、パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩例えばN-〔3-（パーフルオロオクタノイルアミド）プロピル〕N・N・N-トリメチルアンモニウムクロライド、

パークロロスルホンアミド誘導体例えばN-プロピル-N-（2-ヒドロキシエチル）パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、パーフルオロアルキルスルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウムヨウダイド、更にN-〔3-（パーフルオロオクタンスルホンアミド）プロピル〕-N-N-ジメチル-N-カルボキシメチルアンモニウムベタイン、N-アルキル-N-〔（パーフルオロオクタノ）スルホニル〕グリシンカリウム塩、および同アルキルエステル、N-パーフルオロオクタンスルホニルグルタミン酸ジナトリウム、3-（N-パーフルオロオクタンスルホニル-N-エチルアミノ）-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、N-プロピルパーフルオロアルキルスルホンアミドプロピルスルホニル-N・N-ジメチル-N-ヒドロキシエチルアンモニウム塩、

その他、N-フルオロアルカノイル-N-アルキルグリシンナトリウム、N-（3-フルオロアルカノイルアミドプロピル）N・N-ジメチル- $\alpha$ -カルボン酸ベタイン、N-フルオロアルカノイルグルタミン酸ジナトリウム、p-（フルオロアルカノイルアミノ）ベンゼンカルボン酸ナトリウム、パーフルオロアルキルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、4-パーフルオロスルホンアミドベンジルスルホン酸ナトリウム、4-（ $\alpha$ - $\alpha$ - $\omega$ -トリヒドロパーフルオロアルキル）ベンゼンスルホン酸ナトリウム、パーフルオロアルキルエ

(3)

特公 昭59-34518

5

チレンオキシサイド付加物、  
などである。

本発明に用いられる通常それ自体は殆ど無色のロイコ染料としては、例えばトリフェニルメタン系の3・3-ビス-(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3・5-ビス-(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(クリスタルバイオレットラクトン)、3・3-ビス-(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド、4-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノトリフェニルメタンラクトン、4・4'-ビスジヒドロキシ-3・3'-ビスジアミノトリフェニルメタンラクトンなど、また

フルオラン系の3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジメチルアミノ-6-メトキシフルオラン、3・6-ビス-β-メトキシエトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3・7-ビスジエチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メトキシフルオランなど、また

スピロピラン系の3-メチル-ジ-β-ナフトスピロピラン、1・3・3-トリメチル-6'-クロロ-8'-メトキシインドリノベンゾスピロピランなど、更にはオーラミン系、ローダミンラクタム系、フェノチアジン系などのロイコ染料も使用されるが、本発明がこれら代表例に限定されるものではない。

本発明に用いられる電子受容体としては酸性白土、カオリン、ゼオライト、酸化ケイ素などの無機化合物やシユウ酸、マレイン酸、没食子酸、安息香酸などの有機酸およびこれらの金属塩なども用いられるが、水溶性が低く、融点が70℃以上でシャープでありかつ染料との混合性の優れたフェノール系化合物が好適である。例えば4-tert-ブチルフェノール、4-フェニルフェノール、2・2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2・2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-p-ヘプタン、4・4'-シクロヘキシリデンフェノール、2・2'-メチレンビス(4-クロルフェノール)、4・4'-イソプロピリデンビス(2-クロルフェノール)、4・4'-イソプロピリデン

6

ビス(2-メチルフェノール)、4・4'-エチレンビス(2-メチルフェノール)などがあげられる。またこれらのフェノール系化合物を二種以上混合使用することも可能である。

5 更に記録紙の発色感度を高めるため高級脂肪酸アミド類、例えばステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミドメチロール化物、またはモンタン酸ワックス等のワックス類などの熱可塑性の増感剤一種または二種以上混合して使用する。

またこれら組成物分散体を相互に固着し、基紙上に接着させるために結着剤を使用する。結着剤としては、通常水系塗料の状態で適用するため水溶性高分子が好適であり、例えばメチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、カルボキシメチルセルローズなどのセルローズ誘導体、デンプン、ヒドロキシエチル澱粉、カルボキシメチルデンプン、酸化デンプン、カチオンデンプン、ジアリデヒドデンプン等のデンプン系化合物、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カゼイン、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリルアミド、スチレン無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩等が使われる。更にスチレン・ブタジエン共重合体ラテックス、アクリレート系エマルジョンなども用いられる。この場合、感熱層への悪影響を避けるために活性剤を全く用いないか、非常に少量のみにとどめたエマルジョンが良好である。また耐水性を一層改良するために架橋性を有したエマルジョンも用いられる。

30 その他感熱記録紙の白色度の向上、筆記性の改善、熱ヘッドへの粘着防止、圧力カブリの防止等の種々の目的で補助的にクレイ、カオリン、タルク、炭カル、酸化チタン等の顔料、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、カルナバワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等のワックス類、ジフェニルアミン誘導体等の感度、保存性調整剤等を添加することもできる。

40 これらの成分から感熱記録用組成物をつくるには、通常ほとんど無色のロイコ染料、電子受容体、可塑性の増感剤および必要に応じてその他の添加剤をそれぞれ別々に分散し、5μ以下の粒径に粉碎する。分散にはボールミル、アトライタ、サン

(4)

特公 昭59-34518

7

B

ドミル等の分散機を用いる。分散に際し必要に応じてポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、アルギン酸ソーダ等を保護コロイド剤として0.5～10%加えることができる。次いで、上記分散液に結着剤溶液、顔料その他添加剤を加えて均一組成物とする。

この組成物を上質紙表面にエアナイフコート、ワイパーコート、ブレードコート等の塗工方式にて塗布量3～7g/㎡になるように塗布し乾燥した後カレンダー等の表面処理装置によりベック平滑度100秒～300秒に調整する。

以下に本発明を更に具体的に説明するために実施例を述べる。

#### 実施例 1

2-(N-3'-トリフルオロメチルフエニル)アミノ-6-ジエチルアミノフルオラン20%水性分散液10部、2-2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン20%水性分散液20部、ステアリン酸アミド、アテアリン酸アミドメチロール化物1:1混合物の20%水性分散液20部、カチオンデンプン10%水溶液40部、炭酸カルシウム2部、酸化ポリエチレンワックスエマルジョン(20%固形分)3部を混合し、更にフツ化アルキル系活性剤である2-パーフルオロアルキル-1-メチル-エチル-フオスフエートアンモニウム塩の5.0%水溶液0.3部を配合し感熱塗液を調整した。

これを5.4g/㎡の上質紙に塗布量(乾燥重量)4.5g/㎡になるようにエアナイフコートにて塗布し、70℃にて乾燥した後、カレンダー処理を行いベック平滑度200秒の感熱記録紙を得た。

なお化粧のためフツ化アルキル系活性剤を配合しない感熱記録紙を作った。

これらサンプルの評価結果を表1、図1に示した。

第 1 表

	本実施例	比較例
フツ化アルキル系活性剤	あり	なし
ヘッドカス付着量 <sup>※(1)</sup>	0.03mg	1.2mg

	本実施例	比較例
画像濃度 <sup>※(2)</sup>	1.21	1.18
画質 <sup>※(3)</sup>	解像度良く良好 ベタ黒の均一性優れる	ベタ黒にややムラあり
保存性 <sup>※(4)</sup> (画像濃度維持率)	90%	69%

(註)

※(1) 東芝KB-4800型感熱フアクシミリ受信機(薄膜感熱ヘッド使用)を使用し、印加電圧19.5Vにて市松模様を連続30時間出した後、感熱ヘッド上に付着したカスを取り秤量した。ヘッド1cm当たりの付着量で表示。

※(2) 同じくKB-4800型受信機を使用し、印加電圧18.5Vにて画像テスト。画像濃度はマクベス反射濃度計を用いて測定した。

※(3) 電写研究会テストチャートNo.2を用いKB-4800(印加電圧18.5V)にて画像テスト。

※(4) 45℃85%RHの高温高湿中に24時間放置した際の画像部分の濃度劣化の程度

$$\text{画像濃度維持率} = \frac{\text{処理後濃度}}{\text{初期濃度}} \times 100\%$$

第1図は東芝KB-4800型受信機を用い、第1表(註2)に示した条件にて得たベタ黒画像を45℃85%RH雰囲気中に48時間放置した際の画像濃度の劣化の程度を示したものであり、曲線1は本実施例のもの、曲線2は比較例のものである。本実施例によるものは高温高湿下における画像の保存性が非常に改善されていることが明らかである。

#### 実施例 2

2-(N-3'-トリフルオロメチルフエニル)アミノ-4-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン20%水性分散液10部、2-2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン20%水性分散液26部、ステアリン酸アミドメチロール化物、パルミチン酸アミドメチロール化物7:3混合物の20%水性分散液25部、カチオンデンプン10%水溶液40部、炭酸カルシウム2部、ジメチル

(5)

特公 昭59-34518

9

10

ポリシロキサン40%水性分散液1.5部、ポリエチレンワックスエマルジョン(40%固形分)2部、更にフッ化アルキル系活性剤であるN-アルキル-N-(3-フルオロオクチル)スルホニルグリシンカリウム塩の10%水溶液0.2部を均一に混合し感熱塗液を調整した。

これを50g/m<sup>2</sup>の上質紙に塗布量(乾燥重量)40g/m<sup>2</sup>になるようにエアナイフコータにて塗布し70℃にて乾燥した後、キャレンダー処理を行ないベツク平滑度260秒の感熱記録紙を得た。尚比較のためフッ化アルキル系活性剤を配合しない感熱記録紙を作った。

これらサンプルの評価結果を第2表、第2図に示した。

第 2 表

	本実施例	比較例
フッ化アルキル系活性剤	あり	なし
ヘンドカス※(1)付着量	痕跡量(0.01mg以下)	0.23mg
画像濃度※(2)	1.09	1.03
画 質※(3)	良 好	ベタ黒にムラが多い
保 存 性※(4)(画像濃度維持率)	87%	55%

(註) ※(1) ※(2) ※(3) ※(4)  
評価方法は何れも第1表と同一である。

第2図は第1図と同じくベタ黒画像を45℃、85%RH 雰囲気中に放置した際の画像濃度変化を示したものであり、本実施例のもの(曲線3)は比較例(曲線4)に比べ、画像の保存性が格段に改善されていると共に、ベタ黒部の画像の均一性が非常に優れていて画質が良好であった。

## 実施例 3

クリスタルグアイオレットラクトン20%水性

分散液1.0部、2・2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン20%水性分散液2.5部、エチレンビスステアリン酸アミド20%水性分散液3.5部、カチオンデンプン10%水溶液4.0部、クレー3部、ジメチルポリシロキサン40%水性分散液0.5部、ポリエチレンワックスエマルジョン(20%固形分)5部、およびフッ化アルキル系活性剤であるN-(3-フルオロアルカノイルアミドプロピル)N-N-ジメチル- $\alpha$ -カルボニル酸ベタインの10%水溶液0.02部を均一に混合し、感熱塗液を調整した。

これを45g/m<sup>2</sup>の上質紙に乾燥重量5.0g/m<sup>2</sup>になる如くエアナイフコータにて塗布し80℃にて乾燥した後、キャレンダーにて表面処理を施し、平滑度180秒の感熱記録紙を得た。

この記録紙を沖電気工業(株)製感熱プリンターEN-1000型機にて印字テストを行つた結果、画像濃度は1.02で画質が良好であった。ベタ黒部分にもムラは無かつた。また2000行印字後もヘッド汚れは認められなかつた。

実施例4、5及び比較例1~4

2-(3-トリフルオロメチル)アニリノー6-ジエチルアミノフルオラン20%水性分散液1.0部、2・2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン20%水溶液分散液3.0部、ステアリン酸アミド/ステアリン酸アミド・メチロール化物1:1混合物の20%水性分散液2.0部、カチオンデンプン10%水溶液5.0部、炭酸カルシウム5部を混合し、更に第3表に示す活性剤の40%水溶液0.3部(実施例4、5は、フッ化アルキル系活性剤、比較例1~3は、通常の界面活性剤)を配合し、均一に攪拌して感熱塗液を調整した。

これを52g/m<sup>2</sup>の上質紙に乾燥後塗布量4.6g/m<sup>2</sup>になるようにエアナイフコータにて塗布し、70℃にて乾燥した後キャレンダー処理を行い、ベツク平滑度200~300秒の感熱記録紙を得た。

これらのサンプルの評価結果は、第3表に示した通りであり、本発明のフッ化アルキル系活性剤の効果は明白である。

(6)

特公 昭59-34518

11

12

第 3 表

実施例と比較例の対比

		活 性 剤	(1) ヘッドカ ス付着量	(2) 画像濃 度	(3) 画 質	(4) 保存性
実 施 例	4	2-パーフルオロアルキル- 1-メチル-エチル-フオス フエートアンモニウム塩	0.03 mg	1.22	解像度良く良好ベタ黒の均一性 にすぐれる	90%
	5	N-アルキル-N-( $\alpha$ -パー フルオロオクタン)スルホニ ルグリシンカリウム塩	0.02 mg	1.21	同 上	88%
比 較 例	1	アンモニウム・アルキルベン ゼン・スルホネート(アニオン 系界面活性剤)	1.0 mg	1.20	ベタ黒の均一性が稍劣る	68%
	2	ポリオキシエチレン・ノニル フエニルエーテル(ノニオン 系界面活性剤)	1.3 mg	1.19	ベタ黒の均一性が稍劣る。地肌 着色のためコントラスト不良	69%
	3	ラウリルジメチルベンジルア ンモニウム塩(カチオン系界 面活性剤)	塗液が固まり塗工不可能			
	4	な し	1.1 mg	1.19	ベタ黒に稍むらあり	66%

(註) (1)(2)(3)(4)の評価方法はどれも第1表と同一である。

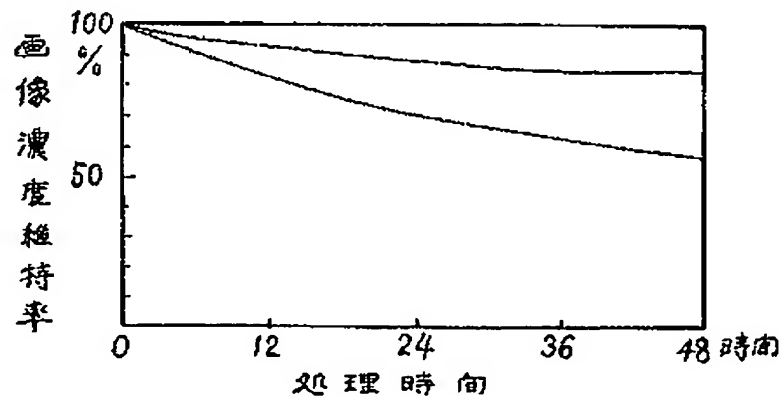
図面の簡単な説明

1, 3は本願実施例、2, 4は比較例の値の変

第1図は実施例1の画像濃度維持率を示し第2 25 化を示す曲線である。

図は実施例2の画像濃度維持率を示す。

第 1 図



( 7 )

特公 昭 5 9 - 3 4 5 1 8

